Die Krystallformen einiger Kampferderivate.

II.

Von dem c. M. V. Ritter v. **Zepharovich.**

(Mit 1 Tafel.)

Im Anschlusse an meine Abhandlung im LXXIII. Bande dieser Sitzungsberichte, I. Abtheilung, 1876, S. 540 über Kampferderivate[1] folgen hier mehrere neuere krystallographische und optische Bestimmungen an solchen, welche gleich den früheren von Dr. J. Kachler im Laboratorium der Wiener Universität dargestellt wurden. Die untersuchten Verbindungen sind die folgenden:

9. Monobromkampfer . . . . $C_{10}H_{15}BrO$
10. Bibromkampfer . . . . $C_{10}H_{14}Br_2O$
11. Kampferkohlensäure . . . . $C_{22}H_{32}O_6$
12. Kampferkohlensäure-Chlorid . . . . $C_{22}H_{28}Cl_8$
13. Kampferderivat . . . . $C_9\ H_{12}O_6$
14. Mononitrohephtylsäure . . . . $C_6\ H_{11}(NO_2)O_2$
15. Dinitrohephtylsäure . . . . $C_6\ H_{10}(NO_2)_2O_2$.

Die Krystalle des Bibromkampfer gehören dem rhombischen, jene des Kampferkohlensäure-Chlorids dem asymmetrischen, die übrigen dem monosymmetrischen Systeme an. Der Bibromkampfer scheint analog der Oxykamphoronsäure zwei formverwandte physikalisch-isomere Modificationen zu besitzen, von denen mir jedoch nur eine zur Untersuchung vorlag. Von obigen Verbindungen habe ich mehrere bereits an anderem Orte

[1] Seite 7, Zeile 2 von oben, und Seite 11, Zeile 6 von oben des Separat-Abdruckes ist statt $a:b:c = 0{\cdot}7471:1:0{\cdot}9808$ zu setzen: $a:b:c := 0{\cdot}7471:1:0{\cdot}4904$.

beschrieben und sollen daher über dieselben hier nur kurze Angaben mitgetheilt werden.

Monobromkampfer.

$C_{10}H_{15}BrO$.

Krystallsystem monosymmetrisch (monoklin). (Fig. 1.)

$$a : b : c := 0·9687 : 1 : 1·1988$$
$$a\ c\ (\eta) = 86°\ 3'.$$

Beobachtete Formen:

$a(100) . c(001) . q(011) . r(101) . r'(\bar{1}01) . p(110)$
$\infty P\infty \quad oP \quad P\infty \quad -P\infty \quad P\infty \quad \infty P.$

Aus alkoholischer Lösung erhaltene orthodiagonale Säulchen und Nadeln, vorwaltend von (001) und (101) begrenzt; (100) und ($\bar{1}$01) sind stets sehr schmal, wenn überhaupt vorhanden. (001) ist meist gut spiegelnd, (101) wenig glänzend bis schimmernd. Seitlich werden die Säulchen geschlossen durch (110) und (011), welche meist matt, überdies auch gewölbt oder narbig sind; sie treten gewöhnlich in unvollzähliger Entwicklung auf, häufig erscheint nur eine Fläche von (110) oder (011), wodurch die Krystalle einen unsymmetrischen Habitus erlangen.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
c (001) : *a* (100)	86° 3′	—	—	—
a′($\bar{1}$00)	—	*93° 57′	8	93°51—94° 4
q (011) : *b* (010)	39 54	—	—	—
c (001)	—	*50 6	8	49·57—50·11
r (101) : *a* (100)	37 22	37 24	7	37· 0—37·53
c (001)	—	*48 41	17	48·32—48·48
q (011)	64 56 40	65 13ca	1	—
r′($\bar{1}$01) : *a*′($\bar{1}$00)	40 29 4	40 33½	10	40·22—40·48
c (001)	53 27 56	53 28	11	53·24—53·51
q (011)	67 33 4	67 11	1	—

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
p (110) : *a* (100)	44 1° 15′	44° 2½	5	43°49—44°10
b (010)	45 58 43	—	—	—
c (001)	87 9 39	—	—	—
r (101)	55 8 40	55 7	1	—
′*p* (1$\bar{1}$0)	88 2 30	—	—	—
p′($\bar{1}$10)	91 57 30	91 54½	1	—
p′($\bar{1}$10) : *c* (001)	92 50 21	92 42ca	5	92·16—92·50
r′($\bar{1}$01)	56 50 31	56 51	1	—

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht auf die Symmetrie-Ebene und die spitze Bissectrix liegt im stumpfen Winkel der Axen *a c*, wenig abweichend (gegen 101) von der Normale auf (001). $v > \rho$. Der Winkel der optischen Axen ergab sich im Mittel aus je 10 Messungen.

$$2H_a \begin{cases} \text{roth} = 75° \quad 49' \text{ (Lithiumchlorat)} \\ \text{blau} = 76 \quad 30 \text{ (Kupferacetat).} \end{cases}$$

Von J. de Montgolfier dargestellte Krystalle des „Camphre monobromé“ wurden von Friedel untersucht und die oben genannten Formen, (101) ausgenommen, nachgewiesen, $e = (011)$ gleichfalls in unvollzähliger „hemimorpher“ Entwicklung, nur an der linken Seite der orthodiagonal gestreckten Krystalle auftretend. Friedel's Messungen (I) stimmen mit meinen Resultaten (II), abgesehen von der letzten Angabe, welche sich auf die unvollkommenen Flächen *m* bezieht.

(I)		(II)	
$ph^1 =$	86° 7·3′	$ca =$	86° 3· ′
pa^1	53 22·6	cr'	53 27·9
a^1h^1	40 29	$r'a'$	40 29
mh^1	50 36·6 *ca*	pa	44 1·2

Ebene der optischen Axen normal-symmetrisch und fast senkrecht auf (100).[1] — Montgolfier hatte selbst früher eine Bestimmung dieser Krystalle versucht.[2]

[1] Ann. de chim. et de phys. T. 14, Paris 1878, pag. 110.

[2] Bull. de la soc. chim. T. 23, Paris 1875, pag. 253.

Bibromkampfer.

$C_{10}H_{14}Br_2O$.

Krystallsystem rhombisch (Fig. 2).

$a:b:c = 0\cdot7925:1:0\cdot5143$.

Beobachtete Formen:

$b(010).q(011).r(101).p(110)$
$\infty P\breve{\infty}\quad P\breve{\infty}\quad P\bar{\infty}\quad \infty P$.

Die Substanz wurde durch Behandlung des Monobromkampfer $C_{10}H_{15}BrO$ mit Brom in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Aus der Lösung in Alkohol bildeten sich höchstens 1 Mm. grosse pellucide Kryställchen, welche Combinationen der Formen (110).(010).(011) sind. An grösseren trüben, unvollständig entwickelten Krystallen kommt (101) oft nur mit einzelnen Flächen hinzu; (011) ist gleichfalls oft unvollzählig. Häufig sind Täfelchen durch Parallelflächen von (110).

Die Rechnung basirt auf den aus je 20 correlaten Bestimmungen sich ergebenden Werthen $011:010 = 62°\ 47'$ und $110:1\bar{1}0 = 76°\ 47^1/_2{}'$.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
q (011) : b (010)	62° 47'	62° 50'	13	62°39—62°58
$q'(0\bar{1}1)$	54 26	54 36	8	54·28—54·37
r (101) : a (100)	57 1	—	—	—
$r'(\bar{1}01)$	65 58	66 15	1	—
q (011)	41 45½	41 45	4	41·26—42· 4
p (110) : b (010)	51 36½	51 35	10	51·25—51·43
$'p\,(1\bar{1}0)$	76 47½	76 45	10	76·40—76·53
$p'(\bar{1}10)$	103 12½	—	—	—
r (101)	64 44½	64 39	5	64·32—64·48
q (011)	73 29¾	73 26	6	73·17—73·32

In optischer Beziehung konnte bei den sehr geringen Dimensionen der Krystalle nur Folgendes ermittelt werden. Die Haupt-

schwingungsrichtungen auf (010) sind parallel und senkrecht zu den verticalen Kanten; die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (001), die negative Bissectrix parallel zur Brachyaxe a; $2E = 28°$ ca, $\rho > v$. —

Krystalle des Camphre dibromé, nach Kachler's Mittheilung in der gleichen, Eingangs erwähnten Weise dargestellt, wurden von Montgolfier gemessen. Sie erwiesen sich ebenfalls als rhombisch und haben ähnliche Formen bei annähernd gleichen Axen b und c, aber differenter Brachyaxe. Aus der Winkeltabelle Montgolfier's sind, vieler Unrichtigkeiten wegen, nur einzelne Daten zu benützen.[1]

Aus den Werthen $e'g' = 61° 53'$ und $MM = 51° 36'$ folgen die Axen 0·4834 : 1 : 0·5343 (4352 : 9003 : 4810). Nimmt man $g^{1}/_{2}$ als (110) an, so werden die Elemente, wie sie sich aus Montgolfier's (I) und aus meinen Messungen (II) ergeben, vergleichbar.

$$\text{(I)}\ a : b : c = 0·9668 : 1 : 0·5343$$

$$\text{(II)}\ a : b : c = 0·7925 : 1 : 0·5143.$$

Zum Vergleich folgen einige Kantenwinkel.

	(011 : 0$\bar{1}$1)	(011 : 010)	(110 : 1$\bar{1}$0)
(I)	$e'e' = 56° 14'$	$e'g' = 61° 53'$	$g^{1}/_{2}g^{1}/_{2} = 88° 2'$
(II)	$qq' = 55\ \ 26$	$qb = 62\ \ 47$	$'pp = 76\ \ 47^{1}/_{2}$

	(110 : 010)	(210 : 210)
(I)	$g^{1}/_{2}g^{1} = 45° 59'$	$MM = 51° 36'$
(II)	$pb = 51\ \ 36$	—

Es würde demnach beim Bibromkampfer ein analoger Fall von physikalischer Isomerie vorliegen, wie ich ihn früher bei der Oxykamphoronsäure ($C_9H_{12}O_6 + H_2O$) beobachtete,[2] bei welcher auch die beiden winkelähnlichen oder — gleichen Formen demselben (monosymmetrischen) Krystallsysteme angehören. Für die Existenz zweier solcher Modificationen würden auch die

---

[1] Bull. de la soc. chim. (l. c.) — s. a. Ann. de chim. et de phys. (l. c.) und Arzruni's Ref. in Zeitschr. f. Kryst. 5. Bd. S. 638.

[2] Diese Sitzungsber. a. a. o., S. 12.

verschiedenen Schmelzpunkte, welche für den Bibromkampfer angegeben werden, sprechen, 60—61° C. von J. Kachler und 114·5° C. von Th. Swarts.[1]

Kampferkohlensäure.

$C_{22}H_{32}O_6$.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1\cdot0474 : 1 : 1\cdot5001,$$

$$ac\,(\eta) = 85°\ 11'.$$

Beobachtete Formen:

$$(001).(100).(\bar{1}01).(011).$$

$$0P \quad \infty P\infty \quad P\infty \quad P\infty.$$

Die nach dem Verfahren von H. Baubigny[2] dargestellten Krystalle sind vier- oder sechsseitige orthodiagonale Säulchen (001).(100) oder (001).(1̄01).(100), seitlich durch die meist sehr ungleich entwickelten Flächen von (011) geschlossen:[3] die letzteren sind wenig glänzend und ebenso zu genauen Messungen ungeeignet wie die stets mehr weniger gekrümmten oder verzogenen Flächen von (1̄01). Nicht selten sind Zwillinge, bei

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
(001) : (100)	85° 11′	85° 15½′	17	84°46—85°44
(1̄00)	94 49	94 54	12	94·35—95·31
(1̄01)	59 41	59 8	15	58·7 —60·57
(1̄01) : (1̄00)	35 8	35 2	11	31·32—39·7
(011) : (001)	57 26	57 26	13	57·0 —57·51
(011̄)	65 8	65 13	4	65·1 —65·27
(100)	87 24½	86 56	2	86·51—87·0
(001) : (<u>001</u>)	60 37½	60 37½	5	60·27—60·54

[1] Jahresber. f. Chemie 1866, S. 622.

[2] Compt. rend. 1866. 63, p. 221. Ann. chim. et phys. (IV.) T. 19. pag. 221. — Kachler: Diese Sitzber. 78. Bd., II. Abth. 1878, Juli u. 83. Bd., II., 1881, März.

[3] S. Zeitschr. f. Kryst. 3 Bd., S. 304. Fig. 1.

denen eine Fläche von ($\bar{1}01$) Zwillings- und Contactebene ist; die gleichfalls, jedoch weniger als die einfachen Krystalle orthodiagonal gestreckten Formen werden seitlich vorwaltend durch die eine einspringende Kante bildenden Flächen von (011) begrenzt, indem nur eine von den beiden (011)-Flächen weiter ausgedehnt erscheint.[1]

Ausser den Messungen von (011.001) und (001.001) Zwillingskante, wurde die aus 29 Bestimmungen folgende Neigung (001.100) = 85° 11′ für die Rechnung benützt.

Vollkommen spaltbar parallel (001).

Ein kleiner von Baubigny dargestellter Krystall der Kampferkohlensäure, ein sechsseitiger durch ein Flächenpaar (a_1 a_2) geschlossenes Säulchen (h_1 l_1 l_2), wurde von Friedel in neuerer Zeit gemessen und die anscheinend rhombische Form als wahrscheinlich asymmetrisch gedeutet.[2] Die Messungen (I) stehen mit den obigen (II) in guter Concordanz, die Kante $a_1 a_2$ ausgenommen, bezüglich welcher Friedel selbst die Bestimmung wegen schlechter Beschaffenheit der einen Fläche (a_2) als approximativ bezeichnet.

	(I)		(II)	
$h_1 l_1$ =	59° 55	(00$\bar{1}$: $\bar{1}$0$\bar{1}$) =	59° 41	
$h_1 l_2$	95 42	(00$\bar{1}$: 100)	94 49	
$l_1 l_2$	35 47	(10$\bar{1}$: 100)	35 8	
$h_1 l'_1$ (274·49)	85 11	(00$\bar{1}$: $\bar{1}$00)	85 11	
$h_1 l'_2$ (239·16)	120 44	(00$\bar{1}$: $\bar{1}$01)	120 19	
$h_1 a_1$	57 13	(00$\bar{1}$: 01$\bar{1}$)	57 26	
$a_1 a_2$	80 *apr.*	(011 : 01$\bar{1}$)	65 8.	

Auf den Flächen der orthodiagonalen Zone sind die Auslöschungen parallel und senkrecht zur Zonenaxe. Die Ebene der optischen Axen liegt normal-symmetrisch, die Bissectrix der einen sehr grossen Winkel bildenden Axen ist anscheinend senkrecht gegen ($\bar{1}01$) gerichtet.

Die Krystalle sind im Habitus und in den Kantenwinkeln ähnlich dem rhombischen Kampfersäureanhydrit $C_{10}H_{14}O_3$[3].

---

[1] S. Zeitschr. f. Kryst. 3. Bd., S. 305, Fig. 2.

[2] Ann. de chim. et de phys. (IV.) T. 19, pag. 260.

[3] Diese Sitzber. a. a. O. (1876), S. 8.

	$C_{22}H_{32}O_6$	$C_{10}H_{14}O_3$
$a:b:c =$	1·047 : 1 : 1·500	0·997 : 1 : 1·717
(001) : (100) =	85° 11′	90° —
(101)	59 41	59 51′
(011)	57 26	59 47
opt. A. Eb.	(100)	(100)

Kampferkohlensäure-Chlorid.

$C_{22}H_{28}Cl_8$.

Krystallsystem asymmetrisch (triklin) (Fig. 3—6).

$a:b:c = 0·6219 : 1 : 0·5843.$

Winkel der Axen im ersten Octanten (vorne, oben, rechts):

$cb(\xi) = 88° 2^3/_4$; $ca(\eta) = 103° 32'$; $ab(\zeta) = 90° 14^3/_4'$.

Normalenwinkel der Axen-Ebenen:

001 : 010 = 91° 57′ ; 001 : 100 = 76° 28′ ; 100 : 010 = 90° 13′.

Beobachtete Formen (Fig. 3):

$a(100)$.	$b(010)$.	$c(001)$.	$\rho(102)$.	$\rho'(\bar{1}02)$.	$q'(0\bar{1}1)$.	$(p'(110)$
$\infty P\bar{\infty}$	$\infty P\breve{\infty}$	oP	$^1/_2{}'P\bar{\infty}'$	$^1/_2{},P,\bar{\infty}$	$'P,\breve{\infty}$	$\infty P'$

$'t(3\bar{4}0)$.	$\pi'(120)$.	$'\pi(1\bar{2}0)$	$l'(140)$	$'l(1\bar{4}0)$	$,u(\bar{1}44)$
$\infty' P\breve{4/3}$	$\infty P'\breve{2}$	$\infty' P\breve{2}$	$\infty P'\breve{4}$	$\infty' P\breve{4}$	$,P\breve{4}$

Die durch Einwirkung von PCl_5 auf Kampferkohlensäure ($C_{22}H_{32}O_6$) gebildete Substanz[1] krystallisirt aus einer bei 40—50° C. gesättigten Lösung in absolutem Alkohol sehr leicht in langen Nadeln oder in prismatischen flächenreichen Formen, die auffallend unsymmetrisch geschlossen sind durch (001).($\bar{1}$02).($\bar{1}$44) oder durch (001).($\bar{1}$44). Für diese sehr wenig ausgedehnten und schwach gewölbten Endflächen liegen nur approximative, meist Schimmermessungen vor. Die Bestimmungen in der Prismenzone führten zu etwas genaueren Resultaten, welche in den meisten Fällen genügten, um über die Position rechts oder links von 100, obgleich die Differenz der Neigungen eine geringe ist, zu entscheiden (Fig 4). Eigenthümlich in der Prismenzone ist die ungleiche

[1] Kachler, diese Sitzber. 83. Bd. II. Abth. 1881, März.

Entwicklung der Flächen von (140) und (1$\bar{4}$0), sowie der übrigen Prismen dies- und jenseits der Makroaxe, indem rückwärts fast allgemein nur die beiden Flächen $\bar{1}\bar{4}0$ und $\bar{1}40$ zu einer scharfen Kante von 44° 54′ zusammentreten, während die Parallelflächen vorne untergeordnet mit den übrigen gleich 100 nur halbseitig ausgebildeten Prismen erscheinen oder auch ganz fehlen (Fig. 5). Es kommen auch dreiseitige Nadeln vor, von $\bar{1}\bar{4}0$, $\bar{1}40$, 100 und 001 begrenzt (Fig. 6). Zu den Ausnahmen von der erwähnten gleichsam hemimorphen Entwicklung der Prismen und des Makropinakoides gehören unter andern auch breite Säulchen mit zwei vorwaltenden Parallelflächen von (120) oder von (1$\bar{2}$0).

Eine der Krystallisationen lieferte fast durchgängig Zwillinge dreiseitiger Nadeln mit $\bar{1}00$ als Zwillings- und Contactfläche (Fig. 6); die beiden Individuen kehren sich die scharfen Prismenkanten von 44° 54′ zu und bilden zum Theile zierliche Penetrationen. An den freien Enden liegt die ausspringende stumpfe Kante zwischen den beiden Basisflächen von 152° 56′ (eine Schimmermessung ergab 152° 46′). An solchen Zwillingen wurde nebst $\bar{1}44$ auch die sonst seltene 102 beobachtet.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
a (100) : *b* (010)	—	*90° 13′	11	90°4 —90°35′
b′(0$\bar{1}$0)	89° 47′	89 45	6	89·22—89·57
c (001) : *a* (100)	—	*76 28	8	76·8 —76·59
b′(0$\bar{1}$0)	—	*88 3	4	87·27—88·35
r′ ($\bar{1}$01) : *a*′($\bar{1}$00)[1]	54 3$\frac{1}{5}$	—	—	—
ρ (102) : *a* (100)	54 6$\frac{3}{4}$	54 35sa	1	—
c (001)	22 21$\frac{1}{3}$	21 18sa	1	—
ρ′ ($\bar{1}$02) : *a*′($\bar{1}$00)	76 23$\frac{1}{6}$	—	—	—
c (001)	27 8$\frac{5}{6}$	26 46	1	—
′*l*′($\bar{1}\bar{4}$0)	83 7	83 15sa	1	—
′*l* ($\bar{1}$40)	86 49$\frac{1}{5}$	87 23sa	1	—
q′ (0$\bar{1}$1) : *b*′(0$\bar{1}$0)	58 56	60 —sa	—	—
c (001)	29 7	—	—	—

[1] *r*′($\bar{1}$01) an den Krystallen nicht beobachtet.

	Berechnet		Gemessen			
			Mittel		z	Grenzwerthe
p′ (110) : *a* (100)	31	14	31	10	3	31·2 —31·24
b (010)	58	59	58	46	1	—
′*t* $(3\bar{4}0)$: *a* (100)	38	48 1/3	38	51	3	38·48—38·55
b′ $(0\bar{1}0)$	50	58 1/2	—		—	—
π′ (120) : *a* (100)	50	23 1/3	50	32	2	50·30—50·34
b (010)	39	39 1/2	39	32	3	39·28—39·40
c (001)	82	56	—		—	—
p′ (110)	19	19 1/2	19	20	1	—
′*π* $(1\bar{2}0)$	100	51 1/3	100	51	1	—
′*π* $(1\bar{2}0)$: *a* (100)	50	18	50	18	2	50·17—50·19
b′ $(0\bar{1}0)$	39	29	39	21	3	39·17—39·24
c (001)	79	55 1/2	—		—	—
′*t* $(3\bar{4}0)$	11	29 1/2	11	45	2	11·40—11·50
l′ (140) : *a* (100)	67	44	67	34	6	67·30—67·41
b (010)	22	28 5/6	22	36	7	22·30—22·40
c (001)	86	40 1/2	87	2	1	—
π′ (120)	17	10 3/4	17	5	1	—
′*l* $(1\bar{4}0)$: *a* (100)	67°	22′	67°	22′	2	67°18—67°25
b′ $(0\bar{1}0)$	—		*22	25	7	22·22—22·28
c (001)	83	4 1/4	83	28	5	83·16—83·36
l′ (140)	135	6 1/6	135	8	5	134·41—135·19
′*π* $(1\bar{2}0)$	17	4	—		—	—
′*u* $(\bar{1}44)$: *a′* $(\bar{1}00)$	89	50 3/4	89	44	1	—
b (010)	61	9 3/4	60	57	3	60·48—61·17
c (001)	33	25 3/4	33	15	5	32·50— 33·29
′*l* $(\bar{1}40)$	—		*63	30	6	63· 2— 63·50

Die Krystalle sind spaltbar parallel (100).

Die optische Untersuchung war mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, einerseits wegen der geringen Dimensionen der Krystalle, der Seltenheit von Endflächen und des gewöhnlich nur einseitigen Vorkommens der verticalen Flächen, andererseits wegen der leichten Löslichkeit der Substanz im Mohnoel. Nur Folgendes konnte ermittelt werden.

Die Auslöschung ist auf den Flächen der Prismenzone wenig schief gegen die verticalen Kanten gerichtet; auf *a* (100) ist sie unter *ca* $2^1/_2$° nach oben (gegen die stumpfe Kante *c* : *a*) convergirend gegen *a* : *b* geneigt; auf *l'* (140) bildet die Auslöschung mit derselben Kante einen Winkel von circa $4^1/_2$°. Die Bestimmung wurde mit dem Mikroskop bei *Na*-Licht vorgenommen.

Eine der seltenen natürlichen Platten mit den Flächen 140 und $\bar{1}40$ zeigte seitlich von der Normale auf 140 gegen 100 liegend eine Axe mit starker Farben-Dispersion; für Roth beträgt die Abweichung circa 9°. — Ein Säulchen liess im Öl zwei Axen erkennen in einer von der Senkrechten auf die Prismenkanten um etwa 2° gegen 001 abweichenden Lage. Für *Li*-Licht ergab sich im Mittel von 10 Messungen

$$2\, H_a = 53^1/_2°.$$

Die Bissectrix hat beiläufig die Richtung der Makroaxe. Die optischen Axen für Blau liegen in derselben Ebene bei ansehnlich grösserer Appertur.

Im Allgemeinen wäre demnach das Verhalten in optischer wie in krystallographischer Beziehung ähnlich jenen einer monosymmetrischen Substanz.

In den Elementen nähern sich die Krystalle des Kampferkohlensäure-Chlorids ($C_{22}H_{28}Cl_8$) jenen der früher untersuchten asymmetrischen Hydro-Oxykamphoronsäure ($C_9H_{14}O_6$),[1] wie die folgende Vergleichung zeigt; der Habitus der Formen ist ganz verschieden.

	$C_{22}H_{28}Cl_8$	$C_9H_{14}O_6$
a : *b* : *c*	0·622 : 1 : 0·584	0·662 : 1 : 0·697
cb (ξ)	88° 3′	85° $9^1/_2$′
ca (γ)	103 32	107 52
ab (ζ)	90 15	90 54
001 : 010	91 57	94 48
001 : 100	76 28	72 $8^1/_2$
100 : 010	90 13	90 37.

[1] Diese Sitzungsber. a. a. O. (1876), S. 19.

In den Neigungen analoger Flächen sind die Formen des Chlorids, ihrer Verwandtschaft wegen mit monosymmetrischen, ähnlich jenen der Oxykamphoronsäure ($C_9H_{12}O_6 + H_2O$) und des folgenden Derivates $C_9H_{12}O_6$.

Kampferderivat.

$C_9H_{12}O_6$.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0 \cdot 6264 : 1 : 0 \cdot 5289,$$

$$ac\,(\eta) = 84° \; 15'.$$

Beobachtete Formen:

(001) .	(100) .	(010) .	$(\bar{1}01)$.	(110) .	(120)
$0P$	$\infty P \infty$	$\infty P \infty$	$P\infty$	∞P	$\infty P2$.

Diese Verbindung ($C_9H_{12}O_6$) wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Hydro-Oxykamphoronsäure ($C_9H_{14}O_6$); von der Oxykamphoronsäure ($C_9H_{12}O_6 + H_2O$) unterscheidet sie sich auffallend im chemischen Verhalten, im Schmelzpunkte u. s. w., während sie goniometrisch den beiden einander ähnlichen monosymmetrischen Formen der (dimorphen) Oxykamphoronsäure verwandt ist.

Die Krystalle sind sechsseitige Täfelchen oder Säulchen, vorwaltend von (001).(110).(010) begrenzt.[1] 001, 010, sowie auch 100 sind fast constant nach einer sehr stumpfen Kante gebrochen, daher die auf die Pinakoide sich beziehenden Messungen ansehnlichere Schwankungen aufwiesen, welche bis 4° erreichten.

Günstiger verhielten sich die vertical gerieften (110)-Flächen, die seltener zwei getrennte Reflexe gaben. Am besten spiegelten die Spaltflächen nach $(\bar{1}01)$; die gleiche Neigung dieser zu der rechts und links liegenden (110)-Flächen, sowie das optische Verhalten rechtfertigen die Annahme einer monosymmetrischen Form. Die Bestimmung des äusserst schmalen Prisma als (120) ist eine nur wahrscheinliche.

---

[1] S. Fig. 5 und 6, T. VI, Zeitsch. f. Kryst. I. Bd., S. 161.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
c (001) : a (100)	—	84° 15′	15	84°10—84°22
b (010)	90° 0′	90 $3^3/_4$	12	89·26—90·45
r′(̄101) : a′(̄100)	53 $12^1/_2$	53 17	6	53·9 —53·26
c (001)	—	42 $32^1/_2$	12	42·20—42·40
′p (̄110)	59 27	59 30	8	59·26—59·34
p (110) : a (100)	31 56	31 $57^1/_2$	24	31·28—32·26
b (010)	58 4	57 59	28	55·56—60·0
c (001)	85 $7^1/_3$	85 7	32	84·44—85·29
p′(1̄10)	—	63 52	13	63·42—64·0
π (120) : b (010)	38 44	40 58	2	38·30—43·27
p (110)	19 $19^3/_4$	17 14	8	16·10—18·39

Spaltbarkeit vollkommen nach (̄101), gut nach (100).

Nach Prof. Vrba liegen die optischen Axen in der Symmetrie-Ebene und deren spitze Bissectrix (c) im stumpfen Winkel $\eta = 95° 45'$. Durch Platten parallel (001) und (100) sieht man je eine Axe unter ei ca $5^1/_2$° und unter $22^1/_2$° gegen die Normalen auf diese Pinakoide in Luft austreten.

Der Winkel der optischen Axen wurde in einer Platte (*H*) senkrecht auf c und in einer zweiten (*H′*) parallel (̄101) aus je 20 Messungen in Öl bei *Na*-Licht gefunden

$$2\,H = 84°$$
$$2\,H' = 105°;$$

daraus folgt annähernd — da (101) nicht senkrecht gegen a geneigt ist (a : ̄101 = 101° 24′) — der wirkliche Axenwinkel

$$2\,V = 80°\ 16'$$

$\rho < v$, geneigte Dispersion, sehr schwach wahrnehmbar.

Die früher erwähnte goniometrische Verwandtschaft der Verbindung $C_9H_{12}O_6$ (monosymmetrisch) mit dem Kampferkohlensäure-Chlorid (asymmetrisch) $C_{22}H_{28}Cl_8$ und den beiden Formen

(monosym.) der dimorphen Oxykamphoronsäure $C_9H_{12}O_6+H_2O$ ergibt sich aus folgender Tabelle.

	$C_9H_{12}O_6$	$C_{22}H_{28}Cl_8$	$C_9H_{12}O_6+H_2O$ I. Form	$C_9H_{12}O_6+H_2O$ II. Form
$a:b:c$	0·626 : 1 : 0·529	0·622 : 1 : 0·584	0·747 : 1 : 0·490	0·773 : 1 : 0·641
100 : 001	84° 15′	76° 28′	86° 50′	72° 21′
010 : 001	90 0	91 57	90 0	90 0
100 : 010	90 0	90 13	90 0	90 0
$\bar{1}$01 : 100	53 12	54 3	58 57	61 6
110 : 100	31 56	31 14	36 43	36 21
120 : 010	38 44	39 39	33 50	34 11
Spaltbarkeit	100 : $\bar{1}$01	100	100 ; 001	100 ; 010

Mononitrohephtylsäure.

$C_6H_{11}(NO_2)O_2$

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a:b:c = ?:1:0\cdot6115,$$

$$ac\ (\eta) = 83°\ 30'$$

Beobachtete Formen:

(100) , (010) , (011).

$\infty P\infty$ $\infty P\infty$ $P\infty$.

Die nach der Verticalaxe säulenförmigen Combinationen [1] bieten keine anderen als die angegebenen Formen, daher die Bestimmung der Elemente unvollständig bleiben musste. Von Kullhem wurden bereits die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle als rechtwinkelig-vierseitige häufig abgeplattete, durch ein Doma geschlossene Prismen beschrieben. [2] Die zu Gruppen vereinten Kryställchen liessen nur approximative Messungen zu.

[1] Fig. s. Zeitsch. f. Kryst. II. Band, S. 196. — Über die Darstellung s. Kachler, diese Sitzber. 76. Bd., II. Abth., 1877. Juli.

[2] Ann. d. Chem. u. Pharm. 167 Bd. (1873), S. 45.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	z	Grenzwerthe
(100) : (010)	90° 0′	89° 43′	11	89°33—91°43
(001) : (100)	83 30	—	—	—
(011) : (100)	84 27	84 20	3	84·3 —84·29
(1̄00)	95 33	95 26	4	95·5 —95·46
(010)	58 43	58 47	7	58·31—59·3
(001)	31 17	—	—	—
(01̄1)	62 31	62 31	5	62·16—62·44

Spaltbarkeit deutlich nach (100).

Die optischen Axen liegen in der Symmetrie-Ebene. Eine Auslöschungsrichtung ist auf (010) im stumpfen Winkel γ unter circa 32° gegen die Kante 100 : 010 geneigt.

Dinitrohephtylsäure.

$C_6H_{10}(NO_2)_2\,O_2$.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0\cdot5735 : 1 : 0\cdot6024$$
$$ac\,(\gamma) = 70°\ 42\cdot5'.$$

Beobachtete Formen:

(001) , (100) , (011) , (101) , (120)
$0P$ $\infty P\infty$ $P\infty$ $P\infty$ $\infty P2$.

Aus der Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt diese Verbindung in kurzen dünnen Nadeln, welche vorwaltend von 120 und 1̄01 begrenzt werden; von den übrigen minimalen Flächen wurde 001 nur einmal beobachtet.[1]

Für die Rechnung wurde ausser den in der Tabelle bezeichneten Winkeln noch der aus 22 correlaten Neigungen abgeleitete Werth 120 : 100 = 47° 16′ benützt.

[1] Fig. s. Zeitsch. f. Kryst. II. Bd., S. 196. — Über die Darstellung s. Kachler a. a. O. — Aus wässeriger Lösung krystallisirt die Säure in feinen Blättchen, welche von Kullhem u. d. Mikr. als rhombische Tafeln mit abgestumpften spitzen Winkeln bestimmt wurden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 163. Bd. 1872), S. 233.

Fig. 1.

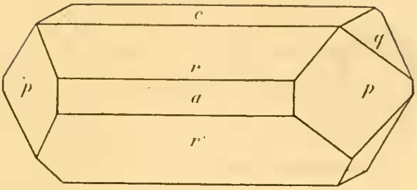


Fig. 2.

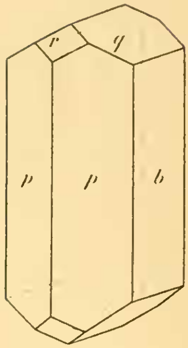


Fig. 3.

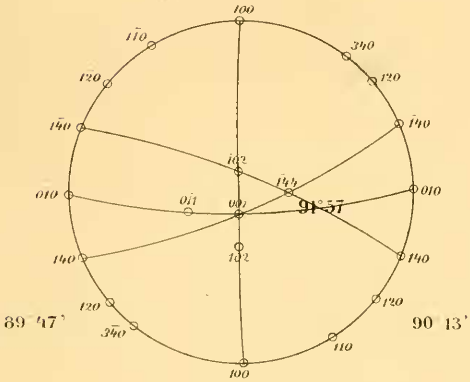


Fig. 6.

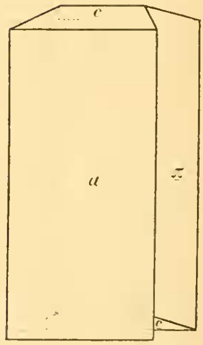


Fig. 4.

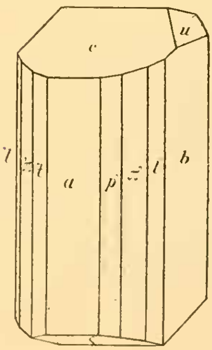


Fig. 5.

